

論文の内容の要旨

論文題目 プラズマCVD法による太陽電池用高品質アモルファスシリコン系膜堆積の研究

氏名 佐々木 敏明

アモルファスシリコン(a-Si)を材料に用いた太陽電池は、薄膜、大面積、低温プロセスなどの特長をもち、その発明当初より低価格太陽電池の本命と目されている。しかし、従来の発電方式に対抗する経済性を備えるためにはより一層のコストダウンが不可欠である。そのためには、大量生産プロセスの開発とともに、変換効率の向上が最も重要である。a-Siは、作製方法によって材料の特性が大きく変化する。a-Siに加えて、アモルファスシリコン合金、アモルファスシリコン中に結晶粒が10%からほぼ100%まで混在した材料である微結晶シリコン(μ c-Si)も太陽電池に用いられ、これらを総称してa-Si系膜と呼ぶ。

a-Si系膜の高品質化は、変換効率向上へのブレークスルーにつながる可能性が高い。また、高品質化のためにはプラズマCVD法における製膜機構の解明と、新しい製膜手法の開発が重要である。本研究は、太陽光発電の低コスト化を目指した太陽電池の変換効率向上のために、プラズマCVD法による高品質なa-Si系膜の作製を目的とする。大別すると、以下の3点について研究を行った。

①ボトムセル i 層用ナローギャップ膜の高品質化、プラズマ CVD の製膜機構の解明および新

製膜手法の開発 (2~5 章)。

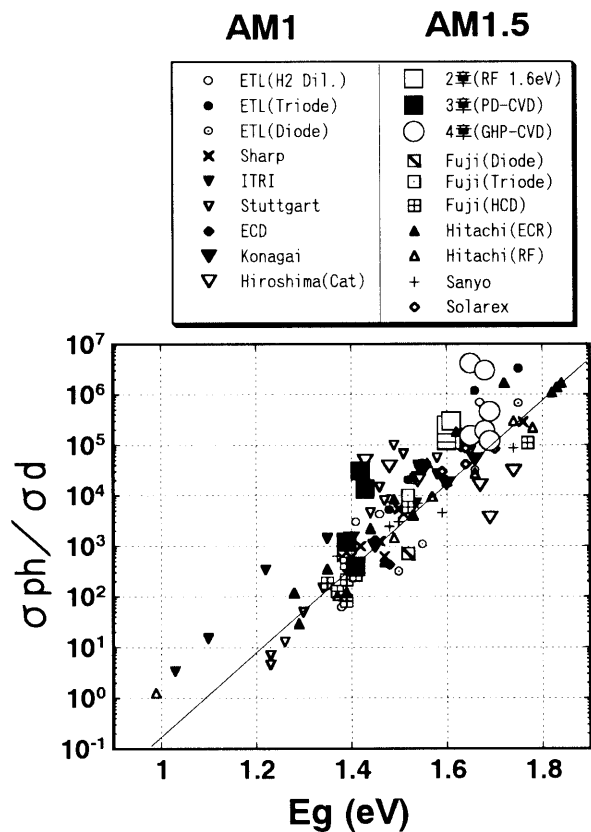
②窓層用 p 型膜の高品質化と、プラズマ CVD の製膜機構の解明 (6 章)。

③高品質 a-Si 系膜を、大量生産プロセスが可能なフィルム基板太陽電池への適用 (7 章)。

まず、第 2 章でナローギャップ材料である水素化アモルファスシリコンゲルマニウム (a-SiGe:H) 膜について、一般的に用いられている容量結合型の RF (13.56MHz) プラズマ CVD 法を用いて高品質化を行なった。ガス圧(P_r)、基板温度(T_s)、電極間隔(d)、放電パワー密度(P_w)の外部放電制御パラメータに対して、a-SiGe:H の膜質、プラズマパラメータがどのように変化するかを詳細に調べた。第 1 図に、主要な研究機関から報告されている a-SiGe:H のバンドギャップ(E_g) に対する光感度(σ_{ph}/σ_d)を、本研究の結果と合わせて示す。a-SiGe:H は E_g の減少あるいは膜中 Ge 密度の増加とともに、指数的に σ_{ph}/σ_d が減少して膜質が低下する。第 2 章では、a-SiGe:H の膜質が E_g の減少とともに指数的に低下する影響を取り除くために、製膜時に GeH_4 と SiH_4 のガス比を適宜調整して $E_g=1.6eV$ 一定の膜を作製して比較した。その結果、 T_s が膜質に最も大きな影響を及ぼし、 $170\sim 190^\circ C$ で σ_{ph}/σ_d が最大になること、電子温度(T_e)が低いときに膜質が向上することが明らかになった。第 1 図に示すように、 $E_g=1.6eV$ において世界でトップレベルである $\sigma_{ph}/\sigma_d=3.0\times 10^5$ の a-SiGe:H 膜が得られた。このとき、 $T_s=170^\circ C$ 、

$P_r=40Pa$ 、 $P_w=50mW/cm^2$ 、 $d=30mm$ で、 $T_e=2.5eV$ である。

第 3 章では、第 2 章の結果を受けて、新しい製膜方法であるパルス放電 CVD 法 (PD-CVD: Pulse Discharge Chemical Vapor Deposition) を用いて、a-SiGe:H 膜の高品質化を試みた。PD-CVD の電極構造は通常の RF プラズマ CVD と同様の平行平板電極であるが、印加電圧として小さいデューティ比 (0.5~2%) で負の高電圧 (-1~-2kV) の矩形波パルスを用いることを特徴とする。このため、ほとんどの製膜時間が電子温度の非常に低いアフターグロープラズマになる。パルス電圧印加中は、プラズマは直流放電に近い放電構造をしており、基板の置かれた接地電極近傍にほとんど電界はかからず、膜へのイオン衝撃の影響は少ない。



第 1 図 a-SiGe:H のバンドギャップ(E_g) に対する光感度(σ_{ph}/σ_d)

また、ラジカルの発生は、負グローと陰極暗部の境界付近で、パルス電圧印加中だけに起きる。このため、PD-CVDにおいて、基板の置かれた製膜領域は、ラジカル発生領域から空間的にも時間的にも分離されている。PD-CVDによる a-SiGe:H 膜の特性は、電極間隔(d)を減少させて、基板をラジカル発生領域に近づけると著しく向上する。この理由はラジカル密度分布のシミュレーションから、d が小さい場合には Si あるいは Ge を 1 ケだけ含む「1 次ラジカル」が主体で製膜されて膜質が良くなり、d が大きい場合には Si あるいは Ge 原子を複数個含む「高次ラジカル」が主体で製膜されて a-SiGe:H 膜質が悪くなるといえる。第 1 図に示すように、PD-CVD で最適化の結果、 $E_g=1.42\text{eV}$ において世界でトップレベルである $\sigma_{ph} / \sigma_d=3.1 \times 10^4$ の a-SiGe:H が得られた。このとき、パルス電圧-1.24kV、デューティー比 0.5%、基板ヒータ温度 200°C、 $d=10\text{mm}$ 、 $P_r=47\text{Pa}$ 、 SiH_4 流量 28sccm、 GeH_4 流量 2sccm である。

第 4 章では、高品質ナローギャップ材料の開発のもう一つのアプローチとして、水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)のナローギャップ化を図った。その際、原料ガスをあらかじめ加熱してからプラズマに導入するプラズマ CVD 法(ガス加熱プラズマ CVD 法: Gas Heated Plasma-CVD)を開発し、250°C以下の低い基板温度を保ったまま a-Si:H のナローギャップ化を行なった。原料ガスはパイプ状のガスヒータで加熱されてからメッシュ状の RF 電極を通過してプラズマに導入される。プラズマは容量結合型の RF(13.56MHz)プラズマである。ガスヒータ温度(T_g)の増加とともに E_g が減少し、 $T_g=500^\circ\text{C}$ で $E_g=1.65\text{eV}$ まで a-Si:H 膜をナローギャップ化することができた。このとき、 σ_{ph} / σ_d は 4.2×10^6 と良好な値を示し、 $E_g=1.65\text{eV}$ において世界でトップレベルの a-SiGe:H 膜の σ_{ph} / σ_d を凌駕している(第 1 図)。 E_g は全結合水素密度ではなく、 SiH_2 伸縮モードの結合水素密度と強い相関をもつ。このことから、膜質を低下させずに a-Si:H をナローギャップ化するためには、未結合手の終端や構造緩和に必要な膜中水素の量を保持しながら過剰な水素を減らすことが重要であると示唆される。また、ガス加熱による効果は実験及びシミュレーションから、ガス分子数密度の減少によるものではなく、振動励起分子による製膜前駆体の表面拡散エネルギーの増加によって緻密な a-Si:H 膜が形成されたためと考えられる。

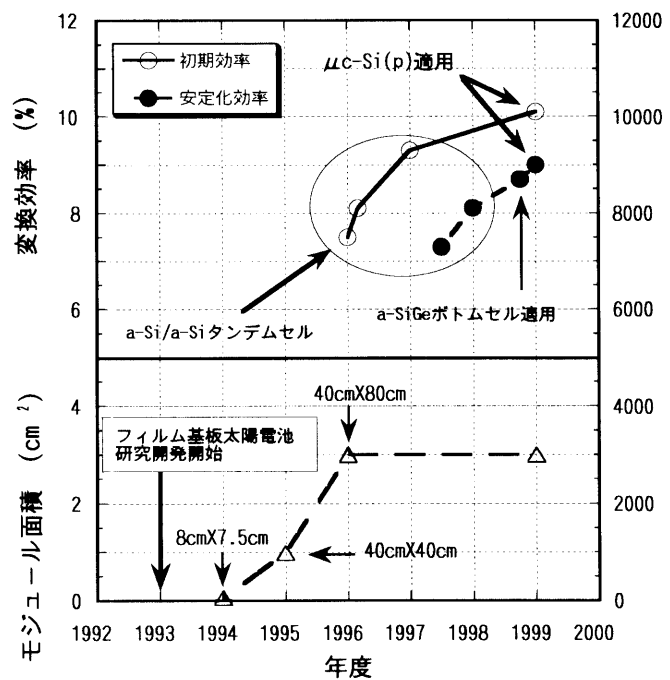
第 5 章では、第 2、3 章において電子温度が低く、膜へのイオン衝撃が小さいときに a-Si 系膜の膜質が良くなることに着目し、基板に入射するイオンエネルギー(V_s)が a-Si:H 膜特性に与える影響を調べた。そのため、ダブルプローブの原理を応用して V_s をプラズマ状態と独立に制御可能なイオンエネルギー制御形プラズマ CVD (Ion Energy Controlled Plasma CVD) を開発した。 V_s を浮動電位相当の 20V から 170V へ増加したところ、a-Si:H 膜中の欠陥密度は 2~4 倍に指数的に増加した。すなわち、膜へのイオン衝撃は a-Si:H の膜質を低下させることが明らかになった。

第 6 章では、窓層である p 層の高品質化を試みた。その際、p 層材料に新たに p 型微結晶シリコン($\mu\text{c-Si(p)}$)を導入し、RF プラズマ CVD による製膜条件に対する結晶性およびセル特性の

関係を調べた。 $\mu c\text{-Si}(p)$ 製膜時の基板温度 $T_s=85^\circ\text{C}$ において、結晶性、セル特性ともに最適温度となり、開放電圧(V_{oc})、短絡電流密度、変換効率が最大となる。従来の $a\text{-SiO}(p)$ あるいは $a\text{-SiC}(p)$ を p 層に用いたシングルセルの V_{oc} が $0.88\sim 0.90\text{V}$ であるのに対して、 $\mu c\text{-Si}(p)$ を用いたセルの V_{oc} は最大 0.975V の非常に高い値を示した。 $T_s=85^\circ\text{C}$ において、 $\mu c\text{-Si}(p)$ の結晶粒は隙間なく、下地層の上に直接成長する。しかし、 $T_s>85^\circ\text{C}$ では、 p 層の製膜初期に $a\text{-Si}$ 層ができて、光吸収層となるとともに、欠陥層として再結合電流を増やし、 J_{sc} 、 V_{oc} が減少する。一方、 $T_s<85^\circ\text{C}$ では、初期 $a\text{-Si}$ 層は発生しないが、結晶粒が球状もしくは柱状になって、結晶粒と結晶粒の間に隙間ができる。このため、良好な p/i 界面を形成できず、拡散電位が減少して、 J_{sc} 、 V_{oc} が低下する。

第7章では、大面積太陽電池の実用形態として開発しているフィルム基板太陽電池に、高品質 $a\text{-Si}$ 系膜の適用を行った。フィルム基板太陽電池は、フレキシブルなプラスチックフィルムを基板に用いることにより、基板材料の低価格化、ロール状に巻けることを生かした大量生産プロセスが可能となり、太陽電池の大幅なコスト低下が見込まれる。第2図に、フィルム基板太陽電池の変換効率向上およびモジュール面積拡大の推移を示す。フィルム基板太陽電池に、第2章で明らかにした最適条件を設計指針としてボトムセル i 層に $a\text{-SiGe:H}$ を適用し、第6章で高品質化を図った窓層用 $\mu c\text{-Si}(p)$ 膜を適用することによって、安定化効率が 9.0% まで向上した。これは、フィルム基板を用いた 30cm 角 (1フィート角) 以上の大面積 $a\text{-Si}$ 系太陽電池としては、世界最高効率である。

以上本研究では、RFプラズマCVDによるボトムセル i 層用ナローギャップ膜である $a\text{-SiGe:H}$ と、 p 型窓層の $\mu c\text{-Si}(p)$ の高品質化により、大面積フィルム基板太陽電池の変換効率を 9.0% まで向上することができた。また、次世代の製膜方法として、パルス放電CVD法、ガス加熱プラズマCVD法を開発し、製膜機構の解明とともに高品質ナローギャップ膜が作製可能なことを示した。



第2図 フィルム基板太陽電池の変換効率向上およびモジュール面積拡大の推移